

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-175268

(43)Date of publication of application : 14.07.1995

(51)Int.Cl.

G03G 9/09

G03G 9/087

G03G 15/01

G03G 15/08

(21)Application number : 06-274317

(71)Applicant :

CANON INC

(22)Date of filing : 14.10.1994

(72)Inventor :

KASUYA TAKASHIGE

CHIBA TATSUHIKO

NAKAMURA TATSUYA

INABA KOJI

KANBAYASHI MAKOTO

MIYANO KAZUYUKI

(30)Priority

Priority number : 05292432

Priority date : 29.10.1993

Priority country : JP

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING COLOR TONER, ITS PRODUCTION AND COLOR IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrostatic charge image developing color toner excellent in granulation property and static charge characteristic.

CONSTITUTION: In the electrostatic charge image developing color toner having a color toner particle containing at least a binder resin and a coloring agent, the color toner particle (1) is formed by preparing a polymerizing monomer composition by mixing a mixture containing at least a polymerizing monomer, the coloring agent and a polymerization initiator, dispersing the polymerizing monomer composition into a water based medium to granule and polymerizing the polymerizing monomer in the water based medium and the coloring agent (2) is an organic pigment fine particle or organic dye having 0.1-80mJ/m² quantity of heat of adsorption in n-heptan.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.04.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3028276

[Date of registration]

04.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-175268

(43)公開日 平成7年(1995)7月14日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/09

9/087

15/01

J

G 0 3 G 9/ 08

3 6 1

3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数23 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-274317

(22)出願日 平成6年(1994)10月14日

(31)優先権主張番号 特願平5-292432

(32)優先日 平5(1993)10月29日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 粕谷 貴重

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 千葉 建彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 中村 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用カラートナー、その製造方法及びカラー画像形成方法

(57)【要約】

【目的】 造粒性及び帯電特性に優れた静電荷像現像用カラートナーを提供することにある。

【構成】 結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するカラートナー粒子を有する静電荷像現像用カラートナーにおいて、①該カラートナー粒子は、重合性単量体、着色剤及び重合開始剤を少なくとも含有する混合物を混合して重合性単量体組成物を調製し、重合性単量体組成物を水系媒体へ分散して造粒し、水系媒体中で重合性単量体の重合をおこなうことによって生成されたカラー着色樹脂粒子であり、②該着色剤は、n-ヘプタン中における酢酸吸着熱量が0.1～80mJ/m²である有機顔料微粒子または有機染料微粒子であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するカラートナー粒子を有する静電荷像現像用カラートナーにおいて、該カラートナー粒子は、重合性単量体、着色剤及び重合開始剤を少なくとも含有する混合物を混合して重合性単量体組成物を調製し、重合性単量体組成物を水系媒体へ分散して造粒し、水系媒体中で重合性単量体の重合をおこなうことによって生成されたカラー着色樹脂粒子であり、

該着色剤は、 n -ヘプタン中における酢酸吸着熱量が $0.1 \sim 80 \text{ mJ/m}^2$ である有機顔料微粒子または有機染料微粒子であることを特徴とする静電荷像現像用カラートナー。

【請求項 2】 有機顔料微粒子または有機染料微粒子が有機シアン顔料微粒子または有機シアン染料微粒子であり、 n -ヘプタン及び重合性単量体に実質的に不溶である請求項 1 に記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項 3】 有機顔料微粒子または有機染料微粒子が有機マゼンタ顔料微粒子または有機マゼンタ染料微粒子であり、 n -ヘプタン及び重合性単量体に実質的に不溶である請求項 1 に記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項 4】 有機顔料微粒子または有機染料微粒子が有機イエロー顔料微粒子または有機イエロー染料微粒子であり、 n -ヘプタン及び重合性単量体に実質的に不溶である請求項 1 に記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項 5】 有機顔料微粒子または有機染料微粒子は BET 比表面積が $20 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項 6】 有機顔料微粒子または有機染料微粒子は BET 比表面積が $30 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項 5 に記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項 7】 有機顔料微粒子または有機染料微粒子は、 n -ヘプタン中における酢酸吸着熱量が $0.5 \sim 60 \text{ mJ/m}^2$ である請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項 8】 重合性単量体がビニル系単量体である請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項 9】 重合性単量体が、スチレン、スチレン誘導体、アクリル系単量体、メタクリル系単量体またはそれらの混合物である請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項 10】 カラートナーは、重量平均径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、変動係数が $1.5 \sim 3.5$ であり、粒径 $12.7 \mu\text{m}$ 以上のカラートナー粒子の含有量が 5 体積% 以下である請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項 11】 カラートナーは、変動係数が $1.5 \sim 3.0$ であり、粒径 $12.7 \mu\text{m}$ 以上のカラートナー粒子の

含有量が 1 体積% 以下である請求項 10 に記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項 12】 カラートナーは、結着樹脂 100 重量部当たり有機顔料微粒子または有機染料微粒子を $0.5 \sim 20$ 重量部含有している請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項 13】 カラートナーは、ワックスを含有している請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項 14】 重合性単量体、 n -ヘプタン中における酢酸吸着熱量が $0.1 \sim 80 \text{ mJ/m}^2$ の有機顔料微粒子または有機染料微粒子及び重合開始剤を少なくとも含有する混合物を混合して重合性単量体組成物を調製し、

重合性単量体組成物を水系媒体へ分散して造粒し、水系媒体中で重合性単量体の重合をおこなってカラートナー粒子を生成することを特徴とする静電荷像現像用カラートナーの製造方法。

【請求項 15】 有機顔料微粒子または有機染料微粒子は、酢酸吸着熱量が $0.5 \sim 60 \text{ mJ/m}^2$ であり、BET 比表面積が $20 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、 n -ヘプタン及び重合性単量体に実質的に不溶である請求項 14 に記載のカラートナーの製造方法。

【請求項 16】 重合性単量体がビニル系単量体である請求項 14 または 15 に記載のカラートナーの製造方法。

【請求項 17】 重合性単量体が、スチレン、スチレン誘導体、アクリル系単量体、メタクリル系単量体またはそれらの混合物である請求項 14 乃至 16 のいずれかに記載のカラートナーの製造方法。

【請求項 18】 有機顔料微粒子または有機染料微粒子は、重合性単量体と混合される前に、あらかじめ、室温で固体であり且つ酸基を有する化合物で処理されている請求項 14 乃至 17 のいずれかに記載のカラートナーの製造方法。

【請求項 19】 水系媒体は、無機分散安定剤を含んでおり、pH が 7 以上である請求項 14 乃至 18 のいずれかに記載のカラートナーの製造方法。

【請求項 20】 有機顔料微粒子または有機染料微粒子が有機シアン顔料微粒子または有機シアン染料微粒子であり、 n -ヘプタン及び重合性単量体に実質的に不溶である請求項 14 乃至 19 のいずれかに記載のカラートナーの製造方法。

【請求項 21】 有機顔料微粒子または有機染料微粒子が有機マゼンタ顔料微粒子または有機マゼンタ染料微粒子であり、 n -ヘプタン及び重合性単量体に実質的に不溶である請求項 14 乃至 19 のいずれかに記載のカラートナーの製造方法。

【請求項 22】 有機顔料微粒子または有機染料微粒子が有機イエロー顔料微粒子または有機イエロー染料微粒

子であり、 n -ヘプタン及び重合性単量体に実質的に不溶である請求項 1 4 乃至 1 9 のいずれかに記載のカラートナーの製造方法。

【請求項 2 3】 (i) 潜像担持体に形成された静電荷像をシアンカラートナーで現像してシアンカラートナー像を形成し、

-(i i) 潜像担持体に形成された静電荷像をマゼンタカラートナーで現像してマゼンタカラートナー像を形成し、

(i i i) 潜像担持体に形成された静電荷像をイエローカラートナーで現像してイエローカラートナー像を形成し、

(i v) 形成されたシアンカラートナー像、マゼンタカラートナー像及びイエローカラートナー像の少なくとも 2 種を使用してマルチカラー画像またはフルカラー画像を形成するカラー画像形成方法において、

該シアンカラートナーは、結着樹脂及びシアン系着色剤を少なくとも含有するシアンカラートナー粒子を有し、該シアンカラートナー粒子は、重合性単量体、 n -ヘプタン中の酢酸吸着熱量が $0.1 \sim 80 \text{ mJ/m}^2$ の有機シアン顔料微粒子または有機シアン染料微粒子及び重合開始剤を少なくとも含有する混合物を混合して重合性単量体組成物を調製し、重合性単量体組成物を水系媒体へ分散して造粒し、水系媒体中で重合性単量体の重合をおこなうことによって生成されたシアンカラー樹脂粒子であり、

該マゼンタカラートナーは、結着樹脂及びマゼンタ系着色剤を少なくとも含有するマゼンタカラートナー粒子を有し、該マゼンタカラートナー粒子は、重合性単量体、 n -ヘプタン中の酢酸吸着熱量が $0.1 \sim 80 \text{ mJ/m}^2$ の有機マゼンタ顔料微粒子または有機マゼンタ染料微粒子及び重合開始剤を少なくとも含有する混合物を混合して重合性単量体組成物を調製し、重合性単量体組成物を水系媒体へ分散して造粒し、水系媒体中で重合性単量体の重合をおこなうことによって生成されたマゼンタカラー樹脂粒子であり、

該イエローカラートナーは、結着樹脂及びイエロー系着色剤を少なくとも含有するイエローカラートナー粒子を有し、該イエローカラートナー粒子は、重合性単量体、 n -ヘプタン中の酢酸吸着熱量が $0.1 \sim 80 \text{ mJ/m}^2$ の有機イエロー顔料微粒子または有機イエロー染料微粒子及び重合開始剤を少なくとも含有する混合物を混合して重合性単量体組成物を調製し、重合性単量体組成物を水系媒体へ分散して造粒し、水系媒体中で重合性単量体の重合をおこなうことによって生成されたイエローカラー樹脂粒子であることを特徴とするカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は、静電荷像を現像するた

めのカラートナー、その製造方法及びカラー画像形成方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 電子写真法としては、例えば米国特許第 2, 2 9 7, 6 9 1 号明細書等に記載されている如く多数の方法が知られている。この電子写真法においては、一般には、光導電性物質を利用し、種々の手段で感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像してトナー像を形成し、必要に応じて紙の如き転写材にこのトナー画像を転写した後、加熱、加圧、加熱加圧あるいは溶剤蒸気等を用いてトナー画像を該転写材に定着することにより、複写物を得ている。

【 0 0 0 3 】 トナーを用いて現像する方法あるいはトナー画像を定着する方法としては、従来各種の方法が提案され、それぞれの画像形成プロセスに適した方法が採用されている。

【 0 0 0 4 】 従来、これらの目的に用いるトナーは、一般に熱可塑性樹脂と染料又は／及び顔料からなる着色剤とを熔融混練し、着色剤を均一に熱可塑性樹脂に分散させた後、冷却し、微粉碎し、分級することにより、所望の粒径を有するトナーとして製造されている。

【 0 0 0 5 】 この製造方法（粉砕法）によれば、かなり優れたトナーを製造し得るが、ある種の制限（例えば、トナー用材料の選択範囲に制限）がある。例えば、樹脂と着色剤との分散体が十分に脆く、経済的に使用可能な製造装置で微粉碎し得るものでなくてはならない。該分散体を十分に脆くせざるを得ないため、該分散体を実際に高速で微粉碎する際に、広い粒径範囲の粒子群が形成され易い。特に比較的大きな割合で、過度に微粉碎された粒子が、この粒子群に含まれやすいという問題が生ずる。更に、このように脆性の材料は、複写機の如き画像形成装置内において実際に現像用を使用する際、更に微粉砕化ないし粉化を受け易い。

【 0 0 0 6 】 粉砕法においては、着色剤の如き固体微粒子を樹脂中へ均一に分散することは容易ではなく、この固体微粒子の分散の度合いによっては、かぶりの増大及び画像濃度の低下の原因となるため、この分散の程度に十分な注意を払わなければならない。着色剤で着色された樹脂粒子の破断面に着色剤が露出することにより、トナーの現像特性に変動が生ずる場合もある。

【 0 0 0 7 】 一方、粉砕法によるトナーの問題点を克服する為、懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案されている（特公昭 3 6 - 1 0 2 3 1 号公報、英国特許 No. 1, 5 8 3, 5 6 4、米国特許 Nos. 4, 5 9 2, 9 9 0 及び 4, 6 0, 9 6 0 7 等）。この懸濁重合法においては、重合性単量体および着色剤（更に、必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相（例えば水相）中に適当な攪拌機を用いて分散し、同

時に重合反応を行なわせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得ている。

【0008】懸濁重合法によるトナーの製造方法は、トナー粒子内にワックスの如き低軟化点材料を内包化でき、樹脂の微粉碎工程を必要としないのでトナー製造時の消費エネルギーの節約が可能であり、トナー粒子の分級工程の省略も可能であるという利点を有している。

【0009】粉砕法によるトナーの製造方法の場合は着色剤として重合阻害性を有する顔料及び染料であっても使用可能であるが、懸濁重合法によるトナーの製造方法では、着色剤によっては重合阻害性を顕著に示すものもあり、着色剤の選択が重要である。

【0010】着色剤の重合阻害性を防止または抑制する方法として、特開平2-275964号公報（対応米国特許No. 5, 130, 220）には、重合阻害性を有する染料又は顔料を塊状重合法により処理し、その後懸濁重合法によりトナーを製造する方法が提案されている。この方法によれば、染料又は顔料の重合阻害性を防止または抑制しながら、懸濁重合法によりトナー粒子を生成することが可能であるが、着色力が高く摩擦帯電性に優れ、粒度分布がシャープなトナーを生成し得る懸濁重合法によるトナーの製造方法が待望されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解消した静電荷像現像用カラートナー及びその製造方法を提供することにある。

【0012】本発明の目的は、摩擦帯電特性に優れている静電荷像現像用カラートナー及びその製造方法を提供することにある。

【0013】本発明の目的は、着色力の高い静電荷像現像用カラートナー及びその製造方法を提供することにある。

【0014】本発明の目的は、粒度分布のシャープな静電荷像現像用カラートナー及びその製造方法を提供することにある。

【0015】本発明の目的は、上記カラートナーを使用して色調再現性に優れているマルチカラーまたはフルカラー画像を形成するためのカラー画像形成方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するカラートナー粒子を有する静電荷像現像用カラートナーにおいて、該カラートナー粒子は、重合性単量体、着色剤及び重合開始剤を少なくとも含有する混合物を混合して重合性単量体組成物を調製し、重合性単量体組成物を水系媒体へ分散して造粒し、水系媒体中で重合性単量体の重合をおこなうことによって生成されたカラー着色樹脂粒子であり、該着色剤はn-ヘプタン中における酢酸吸着熱量が0.1～80mJ/m²である有機顔料微粒子または有機染料

微粒子であることを特徴とする静電荷像現像用カラートナーに関する。

【0017】さらに、本発明は、重合性単量体、n-ヘプタン中における酢酸吸着熱量が0.1～80mJ/m²の有機顔料微粒子または有機染料微粒子及び重合開始剤を少なくとも含有する混合物を混合して重合性単量体組成物を調製し、重合性単量体組成物を水系媒体へ分散して造粒し、水系媒体中で重合性単量体の重合をおこなうことによってカラートナー粒子を生成することを特徴とする静電荷像現像用カラートナーの製造方法に関する。

【0018】さらに、本発明は、(i)潜像担持体に形成された静電荷像をシアンカラートナーで現像してシアンカラートナー像を形成し、(ii)潜像担持体に形成された静電荷像をマゼンタカラートナーで現像してマゼンタカラートナー像を形成し、(iii)潜像担持体に形成された静電荷像をイエローカラートナーで現像してイエローカラートナー像を形成し、(iv)形成されたシアンカラートナー像、マゼンタカラートナー像及びイエローカラートナー像の少なくとも2種を使用してマルチカラー画像またはフルカラー画像を形成するカラー画像形成方法において、該シアンカラートナーは、結着樹脂及びシアン系着色剤を少なくとも含有するシアンカラートナー粒子を有し、該シアンカラートナー粒子は、重合性単量体、n-ヘプタン中の酢酸吸着熱量が0.1～80mJ/m²の有機シアン顔料微粒子または有機シアン染料微粒子及び重合開始剤を少なくとも含有する混合物を混合して重合性単量体組成物を調製し、重合性単量体組成物を水系媒体へ分散して造粒し、水系媒体中で重合性単量体の重合をおこなうことによって生成されたシアンカラー樹脂粒子であり、該マゼンタカラートナーは、結着樹脂及びマゼンタ系着色剤を少なくとも含有するマゼンタカラートナー粒子を有し、該マゼンタカラートナー粒子は、重合性単量体、n-ヘプタン中の酢酸吸着熱量が0.1～80mJ/m²の有機マゼンタ顔料微粒子または有機マゼンタ染料微粒子及び重合開始剤を少なくとも含有する混合物を混合して重合性単量体組成物を調製し、重合性単量体組成物を水系媒体へ分散して造粒し、水系媒体中で重合性単量体の重合をおこなうことによって生成されたマゼンタカラー樹脂粒子であり、該イエローカラートナーは、結着樹脂及びイエロー系着色剤を少なくとも含有するイエローカラートナー粒子を有し、該イエローカラートナー粒子は、重合性単量体、n-ヘプタン中の酢酸吸着熱量が0.1～80mJ/m²の有機イエロー顔料微粒子または有機イエロー染料微粒子及び重合開始剤を少なくとも含有する混合物を混合して重合性単量体組成物を調製し、重合性単量体組成物を水系媒体へ分散して造粒し、水系媒体中で重合性単量体の重合をおこなうことによって生成されたイエローカラー樹脂粒子であることを特徴とするカラー画像形成方法に関する。

【0019】本発明者らは、水系媒体中における重合法によるトナーの製法について鋭意検討の結果、有機顔料粒子または有機染料粒子表面の塩基性の度合が水系媒体中の造粒性、更には得られたカラートナーの摩擦帯電特性に大きく影響していることを見出した。酢酸の非極性溶媒（*n*-ヘプタン）中での有機顔料粒子または有機染料への吸着は、その表面塩基性度の増加に伴い増加する傾向にあり、その吸着熱量は表面塩基性度の指標となる。

【0020】本発明に用いる有機顔料粒子または有機染料粒子は、*n*-ヘプタン中における酢酸の吸着熱量が 0.1 mJ/m^2 乃至 80 mJ/m^2 （好ましくは 0.5 mJ/m^2 乃至 60 mJ/m^2 ）である。

【0021】有機顔料粒子または有機染料粒子の *n*-ヘプタン中における酢酸の吸着熱量が 0.1 mJ/m^2 未満の場合、有機顔料粒子または有機染料粒子がカラートナー粒子表面に存在しにくく、トナーはチャージアップしやすい。一方、 80 mJ/m^2 を超える場合、水系媒体中における重合性単量体組成物の造粒性の悪化、トナーの摩擦帯電性の低下を生じやすい。

【0022】有機顔料粒子または有機染料粒子表面の塩基性の度合は、フロー式微小熱量計を用い、*n*-ヘプタン中における酢酸の濃度を徐々に高めながら平衡吸着熱を求めることにより行う。フロー式微小熱量計としては、例えば MARK-3V（MICROSCAL 社製）を用いる。

【0023】したがって、本発明に用いられる有機染料又は有機顔料は、*n*-ヘプタン及び使用する重合性単量体に対する溶解性が実質的にないものが使用される。

【0024】一方、 1 m^2 当りの酢酸の吸着熱量を算出するために、*n*-ヘプタン中における酢酸吸着熱の測定に用いたものと同一の有機顔料微粒子または有機染料微粒子の BET 比表面積を窒素ガスを用いて測定する。

【0025】有機顔料粒子または有機染料粒子の BET 比表面積の測定は、例えばオートソープ（湯浅アイオニクス（株）社製）を用いる。

【0026】上述の測定で得られた吸着熱を BET 表面積 1 m^2 当りの吸着熱量に換算する。

【0027】有機顔料微粒子及び有機染料微粒子は、BET 比表面積が $20 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ （より好ましくは $30 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ ）であるものが良く、平均粒径としては $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ （より好ましくは $0.02 \sim 0.4 \mu\text{m}$ ）であるものが良い。

【0028】有機顔料粒子または有機染料粒子は化学構造が同一のものであっても、その製造方法、後処理、更には有機顔料粒子または有機染料粒子の表面処理によっても、その表面性は変化する。

【0029】使用する有機顔料は顔料化あるいは後処理工程における改質処理によって上記特性を有することが好ましい。これは処理により、有機顔料粒子又は有機染料

料粒子の個々の性質が均一化し制御しやすいことにある。

【0030】有機顔料微粒子または有機染料微粒子の改質は、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、ポリエステル樹脂、アビエチン酸とマレイン酸との付加物、アビエチン酸の水素添加物の如き室温では固体であり且つ酸基を有する化合物で微粒子表面を処理し、酢酸吸着熱量が $0.1 \sim 80 \text{ mJ/m}^2$ になるように調整するのが好ましい。

【0031】例えば、該化合物を有機溶剤に溶解して調製した溶液に、該有機溶剤に不溶な有機顔料微粒子または有機染料微粒子を分散し、ガラス製ボール、陶器製のボール又はスチール製のボールの如き球状メディアの存在下で温度 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ （好ましくは $40 \sim 90^\circ\text{C}$ ）で $1 \sim 50$ 時間攪拌しながら処理するのが良い。

【0032】本発明に好ましく使用される有機顔料または染料として以下のものが挙げられる。

【0033】シアン系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー 1, C. I. ピグメントブルー 7, C. I. ピグメントブルー 15, C. I. ピグメントブルー 15:1, C. I. ピグメントブルー 15:2, C. I. ピグメントブルー 15:3, C. I. ピグメントブルー 15:4, C. I. ピグメントブルー 60, C. I. ピグメントブルー 62, C. I. ピグメントブルー 66 等が挙げられる。

【0034】マゼンタ系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド 2, C. I. ピグメントレッド 3, C. I. ピグメントレッド 5, C. I. ピグメントレッド 6, C. I. ピグメントレッド 7, C. I. ピグメントバイオレット 19, C. I. ピグメントレッド 23, C. I. ピグメントレッド 48:2, C. I. ピグメントレッド 48:3, C. I. ピグメントレッド 48:4, C. I. ピグメントレッド 57:1, C. I. ピグメントレッド 81:1, C. I. ピグメントレッド 122, C. I. ピグメントレッド 144, C. I. ピグメントレッド 146, C. I. ピグメントレッド 166, C. I. ピグメントレッド 169, C. I. ピグメントレッド 177, C. I. ピグメントレッド 184, C. I. ピグメントレッド 185, C. I. ピグメントレッド 202, C. I. ピグメントレッド 206, C. I. ピグメントレッド 220, C. I. ピグメントレッド 221, C. I. ピル

メントレッド254等が挙げられる。

【0035】イエロー系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー12, C. I. ピグメントイエロー13, C. I. ピグメントイエロー14, C. I. ピグメントイエロー15, C. I. ピグメントイエロー17, C. I. ピグメントイエロー62, C. I. ピグメントイエロー74, C. I. 10 ピグメントイエロー83, C. I. ピグメントイエロー93, C. I. ピグメントイエロー94, C. I. ピグメントイエロー95, C. I. ピグメントイエロー109, C. I. ピグメントイエロー110, C. I. ピグメントイエロー111, C. I. ピグメントイエロー120, C. I. ピグメントイエロー128, C. I. ピグメントイエロー129, C. I. ピグメントイエロー147, C. I. ピグメントイエロー151, C. I. ピグメントイエロー154, C. I. ピグメントイエロー168, C. I. ピグメントイエロー175, C. 20 I. ピグメントイエロー180, C. I. ピグメントイエロー181, C. I. ピグメントイエロー194等が挙げられる。

【0036】上記着色剤は、結着樹脂（または、重合性単量体）100重量部に対して0.5～20重量部（より好ましくは、1～15重量部）使用するのが良い。

【0037】重合性単量体としては、スチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレンの如きスチレン誘導体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きビニル系単量体 30 が挙げられる。

【0038】これらのビニル系単量体は単独、または混合して使用し得る。上述のビニル系単量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独で、あるいはアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルと混合して使用する事がカラートナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0039】本発明に使用する重合開始剤としては重合反応時に半減期0.5～30時間であるものを、重合性単量体の0.5～20重量%の添加量で重合反応を行なうと、分子量5千～10万の領域に極大を有する重合体又は共重合体を得、トナーに好ましい強度と適当な熱溶融特性を与えることができる。重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドの如き過酸化物系重合開始剤が挙げられる。本発明では、分子量を調整するために、公知の連鎖移動剤を添加しても良い。

【0040】本発明では、架橋剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、0.001～15重量%である。

【0041】本発明においては、カラートナーの摩擦帯電性を良好に制御する目的で荷電制御剤を添加しても良い。荷電制御剤としては、重合阻害性や水相移行性の無い事が好ましい。例えば正荷電制御剤としては、トリフェニルメタン系染料、四級アンモニウム塩、アミン系あるいはイミン系の化合物、重合体が挙げられる。負荷電制御剤としてはサリチル酸あるいはアルキルサリチル酸の金属化合物、含金モノアゾ系染料、カルボン酸基あるいはスルホン酸基を有する重合体、フミン酸、ニトロフミン酸等が挙げられる。

【0042】カラートナーの低湿定着性を良くするために、あるいは熱ロール定着器に対する離型性を良くするために、カラートナー粒子中に、シリコンオイル、ワックスの如き低湿流動性成分または低表面エネルギー物質を含有させても良い。

【0043】ワックスとしては、例えばパラフィンワックス、ポリオレフィン系ワックス及びこれらの変成物（例えば酸化物やグラフト処理物）、高級脂肪酸及びその金属塩、高級脂肪酸アルコール、高級脂肪酸エステル、脂肪酸アミドワックスなどが挙げられる。これらワックスは環球法（JIS K2531）に依る軟化点が30～130℃、好ましくは50～100℃を有するものが好ましい。ワックスは重合性単量体に対して溶解性を有する事が好ましい。軟化点が30℃未満ではトナー中にこれを保持しておく事が困難となり、130℃を超える場合では重合性単量体への溶解が困難となりワックスの分散が不均一化しやすく、また、重合体組成物の粘度を上げるため造粒時に粒度分布が広くなるので好ましくない。これらワックスの添加量としては、一般にトナ 50

ーに対して5〜30重量%が好ましい。

【0044】更に離型性を高めるためシリコンオイルを使用しても良い、シリコンオイルとしては、25℃における粘度が100〜10万センチストークスの範囲のものが好ましい。100センチストークス未満では離型効果が低下し、トナーの粒子内の保持性の問題を生じやすい。シリコンオイルの添加量としては、一般に重合性単量体100重量部当り0.1〜10重量部使用するのが適当である。

【0045】水系媒体中での重合性単量体の重合添加率が90%以上になれば攪拌を停止してもトナー粒子が合体して塊状になる事は無くなり、重合添加率が97〜98%に達した時点で取り出して乾燥すれば良い。

【0046】しかしながら、このカラートナー粒子中に低融点のワックスを多量に含有させると、通常的环境下では何ら問題なく良質な画像を得ることができるが、高温な環境に放置すると著しく現像性が低下するという現象が発生する場合がある。

【0047】懸濁重合法は重合反応が進むにつれて重合性単量体組成物の粘度が増大し、ラジカル種や重合性ビニル系単量体の移動が困難になり、トナー粒子内に未反応の重合性ビニル系単量体が残留し易い。粉砕法によるトナーの場合、結着樹脂の製造時、或は熔融混練時にかける熱により残留する重合性単量体を除去できるが、懸濁重合法により直接的にトナーを生成する場合には高い熱をカラートナー粒子に加える事は出来ないので、粉砕法で生成したカラートナーに比べると多量の重合性単量体がカラートナー粒子中に内蔵されやすい。懸濁重合法で生成したカラートナーを水の存在しない状態で高温に放置すると、残留する未反応の重合性単量体が徐々にカラートナー粒子表面から揮散してゆく時に、カラートナー粒子内部の低分子量成分や無極性成分（例えば、低融点ワックス）がトナー粒子表面部に搬送される事に依ってトナーの現像性が劣化するものと思われる。トナー粒子中には、重合性単量体以外にも揮発性の有機溶剤成分が微量存在する場合があります、これらの含有量を、好ましくは1,000ppm以下になるよう規制する事に依って低融点ワックスを内包化しているトナーを高温下に放置しても劣化する事のないカラートナーを得ることが出来る。

【0048】本発明のカラートナーの製造方法は、重合性単量体、酢酸吸着熱量が0.1〜80mJ/m²の有機顔料微粒子または有機染料微粒子及び重合開始剤を少なくとも含有する混合物（場合により、ワックス、荷電制御剤、架橋剤、磁性体、有機溶剤、ワックス以外の離型剤等を含有しても良い）を、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機の如き分散機に依って均一に溶解または分散せしめ重合性単量体組成物を調製し、次いで重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に分散する。

【0049】この時、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のカラートナー粒子のサイズとするほうが、得られるカラートナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤をさらに加えても良い。

【0050】造粒後は、通常の攪拌機を用いて、重合性単量体組成物の粒子状態が水系媒体中で維持され且つ粒子の浮遊及び沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。

【0051】本発明のトナーの製造方法においては、分散安定剤として公知の界面活性剤や有機または無機分散剤が使用でき、中でも無機分散剤が、有害な超微粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、洗浄も良いでトナーに悪影響を与え難いので、好ましく使用できる。無機分散剤の例としては、燐酸カルシウム、燐酸マグネシウム、燐酸アルミニウム、燐酸亜鉛の如き燐酸多価金属塩微粉体；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の如き炭酸塩微粉体；メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き無機塩微粉体；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ベントナイト、アルミナの如き無機酸化物微粉体が挙げられる。

【0052】これらの無機分散剤は、重合性ビニル系単量体100重量部に対して、0.2〜20重量部を単独で使用する事が好ましい。場合により、0.001〜0.1重量部の界面活性剤を併用しても良い。界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等が挙げられる。

【0053】これら無機分散剤を用いる場合には、そのまま使用しても良いが、細かい無機分散剤の粒子を得るため、水系媒体中にて該無機分散剤粒子を生成させることが好ましい。例えば、燐酸カルシウムの場合、高速攪拌下、燐酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水に不溶性の燐酸カルシウムの微粒子を生成させることが出来、均一な分散が可能となり、安定効果も高い。この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性ビニル系単量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合に依る超微粒トナーが発生し難くなるので、より好都合である。重合反応終期に残存重合性ビニル系単量体を除去する時には塩化ナトリウムは障害となることから、水系媒体を交換するか、イオン交換樹脂を使用して水系媒

体を脱塩したほうが良い。無機分散剤は、重合終了後、酸あるいはアルカリで溶解することにより取り除くことが出来る。水系媒体は、酢酸吸着熱量 $0.1 \sim 80 \text{ mJ/m}^2$ の有機顔料粒子または有機染料粒子との関係で、 $\text{pH} 7$ 以上（好ましくは、 $\text{pH} 7.5 \sim 10.5$ ）を有しているのが重合性単量体組成物の造粒性の点で好ましい。

【0054】重合工程においては、重合温度は 40°C 以上、一般には $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度に設定して重合を行なう。この温度範囲で重合を行なうと、トナー粒子内部に封じられるべきワックスが、重合が進行するにつれて相分離により析出して内包化がより完全となる。残存する重合性ビニル系単量体を消費するために、重合反応終期に、反応温度を $90 \sim 150^\circ\text{C}$ にまで上げて良い。

【0055】前記条件下では重合添加率 90% まではほぼ直線的に添加率は上がるが、重合性単量体組成物が固形化する重合転化率 90% 以上では重合度の上昇が鈍り、重合転化率 95% 以上では非常に遅くなる。そのまま重合反応を進めて、残留する重合性単量体量を、好ましくは $1,000 \text{ ppm}$ 以下となるように操作しても良いが、懸濁重合で公知の重合性単量体消費促進方法を使用しても良い。

【0056】本発明のトナーの製造方法に採用される方法としては、重合転化率が 95% 以上に達した時点で水系媒体の液温を更に $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 昇温して熱に依る粘度の低下、及び熱重合の開始に依る重合性単量体の消費促進方法があり、この時高温で分解する重合開始剤を重合性単量体組成物中に共存させておくと、効果的に重合性単量体の消費を行なうことができる。

【0057】更には減圧して未反応の重合性単量体を溜去して、残留量を $1,000 \text{ ppm}$ 以下とするのも良い。

【0058】水蒸気を $40 \sim 50^\circ\text{C}$ にまで冷却しながら、水で湿潤されたトナー粒子を過飽和の水蒸気に晒す事によって重合性ビニル系単量体の残留量を $1,000 \text{ ppm}$ 以下とする事も出来る。

【0059】さらに、未反応の重合性単量体を除去する方法としては、トナー粒子の結着樹脂は溶解しないが重合性単量体を溶解する高揮発性の有機溶媒で洗浄する方法、酸やアルカリでトナー粒子を洗浄する方法、発泡剤や重合体を溶解しない溶媒成分を重合体系に入れ、トナー粒子を多孔化する事に依りトナー粒子内部の重合性単量体の揮散面積を増やす方法がある。トナー構成成分の溶出、有機溶媒の残留性等を考慮すると使用する溶媒の選択が難しいので、減圧下に重合性単量体を揮散させる方法が、もっとも好ましい。

【0060】最終的には少なくとも重合性単量体 $1,000 \text{ ppm}$ 以下、定着時に発生する重合性単量体及びその反応残渣に依る異臭を感じなくするためには、より好ましくは 700 ppm 以下、さらに好ましくは 300 p

pm 以下にするのが良い。

【0061】重合転化率の測定は、懸濁液 1 g に重合禁止剤を添加し、これを $\text{THF } 4 \text{ ml}$ に溶解したものを使用する。残留重合性単量体及び残留有機溶剤の定量は、トナー 0.2 g を $\text{THF } 4 \text{ ml}$ に溶解したものを使用する。調製したサンプルをガスクロマトグラフィー（G.C.）にて以下の条件で内部標準法により測定する。

【0062】G.C. 条件

測定装置：島津 GC-15A（キャピラリー付き）

10 キャリア： N_2 , 2 kg/cm^2 50 ml/min .

split 比 $1:60$, 線速度 30 mm/sec .

カラム：ULBON HR-1 $50 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$

昇温： 50°C 5 min. hold

↓ 10°C/min .

100°C

↓ 20°C/min .

200°C hold

試料量： $2 \mu\text{l}$

20 標示物質：トルエン

【0063】本発明におけるカラートナーの粒度分布測定について述べる。

【0064】測定装置としてはコールターカウンター T-A-II 型（コールター社製）を用い、個数平均分布、体積平均分布を出力するインターフェイス（日科機製）及び CX-1 パーソナルコンピューター（キヤノン製）を接続し電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて $1\% \text{ NaCl}$ 水溶液を調製する。

【0065】測定法としては前記電解水溶液 $100 \sim 150 \text{ ml}$ 中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を $0.1 \sim 5 \text{ ml}$ 加え、さらに測定試料を $0.5 \sim 50 \text{ mg}$ 加える。

【0066】試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 $1 \sim 3$ 分間分散処理を行ない、前記コールターカウンター T-A-II 型により、アパチャーとして $100 \mu\text{m}$ アパチャーを用いて $2 \sim 40 \mu\text{m}$ の粒子の粒度分布を測定して体積平均分布及び個数平均分布を求める。求めた体積平均分布、個数平均分布より、粒径 $4 \mu\text{m}$ 以下のカラートナー粒子の含有量、粒径 $12.7 \mu\text{m}$ 以上のカラートナー粒子の含有量及び重量平均径（D4）を得る。

【0067】本発明のカラートナーは、重量平均粒径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、変動係数が $1.5 \sim 3.5$ （好ましくは、 $1.5 \sim 3.0$ ）であり、粒径 $12.7 \mu\text{m}$ 以上のカラートナー粒子の含有量が 5 体積% 以下（より好ましくは、1 体積% 以下）であることが好ましい。

【0068】トナーの各種特性をさらに向上させるために、トナー粒子は外添剤と混合されているのが良い。

【0069】各種特性付与を目的とした外添剤は、トナーと混合した時の耐久性の点から、トナー粒子の重量平均径の $1/10$ 以下の粒径であることが好ましい。この

添加剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした添加剤としては、例えば、以下のようものが用いられる。

【0070】1) 流動性付与剤：金属酸化物（酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなど）・カーボンブラック・フッ化カーボンなど。それぞれ疎水化処理を行ったものがより好ましい。

【0071】2) 研磨剤：金属酸化物（チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど）・窒化物（窒化ケイ素など）・炭化物（炭化ケイ素など）・金属塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど）など。

【0072】3) 滑剤：フッ素系樹脂粉末（フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなど）・脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど）など。

【0073】4) 荷電制御性粒子：金属酸化物（酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなど）・カーボンブラックなど。

【0074】これら添加剤は、トナー粒子100重量部に対し、好ましくは0.1～10重量部が用いられ、より好ましくは0.1～5重量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、また、複数併用しても良い。

【0075】本発明のカラー画像形成方法を良好に実施し得る画像形成装置の一例を図1を参照しながら説明する。

【0076】図1に示されるカラー電子写真装置は、装置本体1の右側（図1右側）から装置本体の略中央部にわたって設けられている転写材搬送系1と、装置本体1の略中央部に、上記転写材搬送系1を構成している転写ドラム315に近接して設けられている潜像形成部IIと、上記潜像形成部IIと近接して配設されている現像手段（すなわち回転式現像装置）IIIとに大別される。

【0077】上記転写材搬送系1は、以下の様な構成となっている。上記装置本体1の右壁（図1右側）に開口部が形成されており、該開口部に着脱自在な転写材供給用トレイ302及び303が一部機外に突出して配設されている。該トレイ302及び303の略直上部には給紙用ローラー304及び305が配設され、これら給紙用ローラー304及び305と左方に配された矢印A方向に回転自在な転写ドラム305とを連係するように、給紙用ローラー306及び給紙ガイド307及び308が設けられている。上記転写ドラム315の外周面近傍には回転方向上流側から上流側に向かって当接用ローラー309、グリッパ310、転写材分離用帯電器311、分離爪312が順次配設されている。

【0078】上記転写ドラム315の内周側には転写帯電器313、転写材分離用帯電器314が配設されてい

る。転写ドラム315の転写材が巻き付く部分にはポリ弗化ビニリデンの如き、ポリマーで形成されている転写シート（図示せず）が貼り付けられており、転写材は該転写シート上に静電的に密着貼り付けされている。上記転写ドラム315の右側上部には上記分離爪312と近接して搬送ベルト手段316が配設され、該搬送ベルト手段316の転写材搬送方向終端（右側）には定着装置318が配設されている。該定着装置318よりもさらに搬送方向後流には装置本体301の外へと延在し、装置本体301に対して着脱自在な排出用トレイ317が配設されている。

【0079】次に、上記潜像形成部IIの構成を説明する。図1矢印方向に回転自在な潜像担持体である感光ドラム（例えば、OPC感光ドラムまたはアモルファスシリコンドラム）319が、外周面を上記転写ドラム315の外周面と当接して配設されている。上記感光ドラム319の上方でその外周面近傍には、該感光ドラム319の回転方向上流側から下流側に向かって除電用帯電器320、クリーニング手段321及び一次帯電器323が順次配設され、さらに上記感光ドラム319の外周面上に静電潜像を形成するためのレーザービームスキャナのごとき像露光手段324、及びミラーのごとき像露光反射手段325が配設されている。

【0080】上記回転式現像装置IIIの構成は以下のごとくである。上記感光ドラム319の外周面と対向する位置に、回転自在な筐体（以下「回転体」という）326が配設され、該回転体326中には四種類の現像装置が周方向の四位置に搭載され、上記感光ドラム319の外周面上に形成された静電潜像を可視化（すなわち現像）するようになっている。上記四種類の現像装置は、それぞれイエロー現像装置327Y、マゼンタ現像装置327M、シアン現像装置327C及びブラック現像装置327BKを有する。

【0081】上記したごとき構成の画像形成装置全体のシーケンスについて、フルカラーモードの場合を例として説明する。上述した感光ドラム319が図1矢印方向に回転すると、該感光ドラム319上の感光体は一次帯電器323によって帯電される。図1の装置においては、各部動作速度（以下、プロセススピードとする）は100mm/sec以上（例えば、130～250mm/sec）である。一次帯電器323による感光ドラム319に対する帯電が行われると、原稿328のイエロー画像信号にて変調されたレーザー光Eにより画像露光が行われ、感光ドラム319上に静電潜像が形成され、回転体326の回転によりあらかじめ現像位置に定置されたイエロー現像装置327Yによって上記静電潜像の現像が行われ、イエロートナー画像が形成される。

【0082】給紙ガイド307、給紙ローラー306、給紙ガイド308を経由して搬送されてきた転写材は、所定のタイミングにてグリッパ310により保持され、

当接用ローラー 3 0 9 と該当接用ローラー 3 0 9 と対向している電極とによって静電的に転写ドラム 3 1 5 に巻き付けられる。転写ドラム 3 1 5 は、感光ドラム 3 1 9 と同期して図 1 矢印方向に回転しており、イエロー現像装置 3 2 7 Y により形成されたイエロートナー画像は、上記感光ドラム 3 1 9 の外周面と上記転写ドラム 3 1 5 の外周面とが当接している部位にて転写帯電器 3 1 3 によって転写材上に転写される。転写ドラム 3 1 5 はそのまま回転を継続し、次の色（図 1 においてはマゼンタ）の転写に備える。

【0083】感光ドラム 3 1 9 は、上記除電用帯電器 3 2 0 により除電され、クリーニングブレードによるクリーニング手段 3 2 1 によってクリーニングされた後、再び一次帯電器 3 2 3 によって帯電され、次のマゼンタ画像信号により画像露光が行われ、静電潜像が形成される。上記回転式現像装置は、感光ドラム 3 1 9 上にマゼンタ画像信号による像露光により静電潜像が形成される間に回転して、マゼンタ現像装置 3 2 7 M を上述した所定の現像位置に配置せしめ、所定のマゼンタトナーにより現像を行う。引き続いて、上述したときプロセスをシアン色（必要によりブラック色）に対しても実施し、三色（又は四色）のトナー像の転写が終了すると、転写材上に形成された三色顔画像は各帯電器 3 2 2 及び 3 1 4 により除電され、上記グリッパ 3 1 0 による転写材の把持が解除されると共に、該転写材は、分離爪 3 1 2 によって転写ドラム 3 1 5 より分離され、搬送ベルト 3 1 6 で定着装置 3 1 8 に送られ、熱と圧力により定着され一連のフルカラープリントシーケンスが終了し、所要のフルカラープリント画像が転写材の一方の面に形成される。

スチレン

n-ブチルアクリレート

表面処理銅フタロシアニン系顔料（吸着熱量 18 mJ/m^2 ）

パラフィンワックス（m. p. 75°C ）

ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物

不飽和ポリエステル樹脂

（プロポキシ化ビスフェノール A とフマル酸との縮合物；酸価 8.5

重量平均分子量 5 万）

【0088】上記材料を 60°C に加温し、TK 式ホモキサー（特殊機化工業製）を用いて $12,000 \text{ rpm}$ にて均一に混合し、分散、溶解した。これに、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）〔温度 60°C における半減期 $= 140 \text{ min.}$ 〕10 重量部、及びジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート〔温度 60°C における半減期 $= 1,270 \text{ min.}$ ；温度 80°C における半減期 $= 80 \text{ min.}$ 〕1 重量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。銅フタロシアニン顔料は、スチレン及び n-ブチルアクリレートに実質的に不溶であった。

【0089】前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物

【0084】本発明のカラー画像形成方法においては、カラートナー画像を感光ドラムから中間転写体へ転写し、さらに、中間転写体から普通紙またはプラスチックフィルムの如き転写材へカラートナー画像を転写し、転写材上のカラートナー像を定着してマルチカラー画像またはフルカラー画像を形成しても良い。

【0085】

【実施例】

実施例 1

10 銅フタロシアニン顔料（C. I. ピグメントブルー 15 : 3）微粒子〔酢酸吸着熱量 124 mJ/m^2 ；BET 比表面積 $38 \text{ m}^2/\text{g}$ 〕10 重量部を、スチレン-マレイ酸共重合体（共重合重量比 80 : 20、重量平均分子量 2 万）1 重量部を溶解しているテトラヒドロフラン溶液 50 重量部に分散し、直径 2 ~ 3 cm のガラス製のボール 50 重量部の存在下、温度 40°C で 10 時間攪拌し、攪拌後ガラス製ボールを除去し、次いで、改質された銅フタロシアニン顔料微粒子をテトラヒドロフラン溶液から濾別した。得られた銅フタロシアニン顔料微粒子の酢酸吸着熱量は 18 mJ/m^2 であり、BET 比表面積は $41 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、銅フタロシアニン顔料は、n-ヘプタンに実質的に不溶（n-ヘプタン 100 g 当りの溶解量 0.1 g 以下）であった。

【0086】イオン交換水 709 重量部に、0.1 M- Na_3PO_4 水溶液 451 重量部を投入し、 60°C に加温した後、1.0 M- CaCl_2 水溶液 67.7 重量部を徐々に添加して $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の微粒子が分散されている水系媒体（pH 9.5）を調製した。

【0087】

170 重量部

30 重量部

10 重量部

40 重量部

5 重量部

4 重量部

を投入し、温度 60°C 、 N_2 雰囲気下において TK 式ホモキサーにて $10,000 \text{ ppm}$ で 20 分間攪拌し、トナー粒子サイズの懸濁液滴を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、温度 60°C で 3 時間反応させた。その後、液温を 80°C とし更に 10 時間攪拌を続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の微粒子を溶解し、濾過、水洗、乾燥して重量平均径が $8.2 \mu\text{m}$ の重合シアンカラートナーを得た。この重合シアントナーを 45°C 、50 mmHg の減圧下で、12 時間脱気処理を行なった。この時点でのトナーに残留している重合性単量体の含有量は 35 ppm であった。

【0090】得られたシアンカレントナーの各種物性を表1に示す。

【0091】このシアンカレントナー100gに対し、疎水性シリカ微粉体0.8gを外添した。更にシリカ外添物30gと樹脂コートフェライトキャリア570gを混合して二成分系現像剤とした。

【0092】この現像剤を用いて市販のカラー複写機（CLC-500 キヤノン製）改造機を用いて画出した。現像条件は23℃/65%の環境下で現像コントラスト320Vとした。得られた画像は良好で耐光性も十分であった。結果を表2に示す。

【0093】比較例1

未処理の銅フタロシアニン顔料（C. I. ピグメントブルー15：3）微粒子〔酢酸吸着熱量124mJ/m²〕を用いることを除いて実施例1と同様にしてシアンカレントナーを調製した。得られたシアンカレントナーは、実施例1で生成されたシアントナーと比較して粒度分布が広く、摩擦帯電特性が劣っていた。

【0094】実施例2

n-ヘプタン、スチレン及びn-ブチルアクリレートに実質的に不溶なキナクリドン顔料を、実施例1と同様にして表面処理したキナクリドン顔料（C. I. ピグメントレッド122）微粒子〔酢酸吸着熱量58mJ/m²、BET比表面積43m²/g〕を10重量部使用することを除いて、実施例1と同様にしてマゼンタカレントナーを調製した。得られたマゼンタカレントナーの各種物性を表1に示す。さらに、実施例1と同様にして画出しテストをおこなった。結果を表2に示す。

【0095】比較例2

未処理のキナクリドン顔料（C. I. ピグメントレッド122）微粒子〔酢酸吸着量105mJ/m²、BET比表面積55m²/g〕を使用することを除いて実施例2と同様にしてマゼンタカレントナーを調製した。得られたマゼンタカレントナーは、実施例2で生成されたマゼンタカレントナーと比較して粒度分布が広く、摩擦帯電性が劣っていた。

【0096】実施例3

n-ヘプタン、スチレン及びn-ブチルアクリレートに実質的に不溶なジスアゾイエロー顔料を、実施例1と同様にして表面処理したジスアゾイエロー顔料（C. I. ピグメントイエロー17）微粒子〔酢酸吸着熱量67mJ/m²、BET比表面積45m²/g〕を10重量部使用することを除いて、実施例1と同様にしてイエローカレントナーを調製した。得られたイエローカレントナーの各種物性を表1に示す。さらに、実施例1と同様にして画出しテストをおこなった。結果を表2に示す。

【0097】比較例3

未処理のジスアゾイエロー顔料（C. I. ピグメントイエロー17）微粒子〔酢酸吸着熱量85mJ/m²、BET比表面積30m²/g〕を使用することを除いて実施例3と同様にしてイエローカレントナーを調製した。得られたイエローカレントナーは、実施例3で生成されたイエローカレントナーと比較して粒度分布が広く、摩擦帯電性に劣っていた。

【0098】

【表1】

	トナーの重量 平均粒径 (μm)	粒径4 μm 以下のトナー粒子の 含有量 (個数%)	粒径12.7 μm 以上のトナー粒子の 含有量 (体積%)	トナーの 変動係数	モノマーの 含有量 (ppm)	トナーの摩擦帯電量	
						未外添品 ($\mu\text{C/g}$)	外添品 ($\mu\text{C/g}$)
実施例1	8.5	30.2	0.1	24	35	-52	-35
比較例1	8.7	50.5	2.3	36	42	-34	-30
実施例2	8.0	25.0	0.1	22	32	-47	-35
比較例2	8.3	65.5	5.7	37	40	-15	-10
実施例3	8.3	28.6	0.1	23	43	-55	-42
比較例3	8.7	72.0	4.8	37	62	-32	-25

【0099】

【表2】

	画 像 濃 度		カ プ リ		解 像 性
	初 期	1万枚耐久後	初 期	1万枚耐久後	
実施例1	1.80	1.82	○	○	○
比較例1	1.75	1.65	○	×	△
実施例2	1.83	1.85	○	○	○
比較例2	1.61	1.61	△	×	×
実施例3	1.82	1.81	○	○	○
比較例3	1.60	1.63	△	×	△

(注1) 評価：○優 △可 ×悪い

(注2) 画像濃度は、マクベス濃度計またはX-Rite社製のX-Rite404Aカラー反射濃度計を用いて測定した。

【0100】実施例4

実施例1で生成したシアンカートナー、実施例2で生成したマゼンタカートナー及び実施例3で生成したイエローカートナーを使用して、フルカラーモードで画
出しテストをおこなった。得られたフルカラー画像は鮮
明であり、色調はオリジナルのフルカラー原稿を忠実に
再現していた。

【0101】比較例4

比較例1で生成したシアンカートナー、比較例2で生成したマゼンタカートナー及び比較例3で生成したイエローカートナーを使用して、フルカラーモードで画
出しテストをおこなった。得られたフルカラー画像は、

実施例4で得られたフルカラー画像と比較して、鮮明性
に劣り、色調再現性は劣っていた。

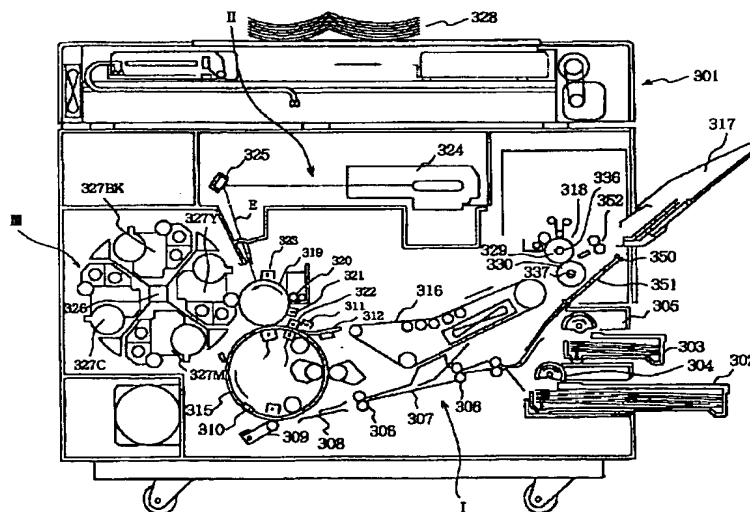
【0102】

【発明の効果】本発明によれば、着色剤表面の塩基性の
度合をコントロールすることによって、カートナー粒
子中への着色剤の分散性を改善し、造粒性に優れ、かつ
帯電特性に優れた重合カートナーを提供することがで
きる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のカラー画像形成方法を実施例するため
の画像形成装置の一具体例を示す説明図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 15/08	5 0 7 L			

(72)発明者 稲葉 功二
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 神林 誠
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 宮野 和幸
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キヤ
ノン株式会社内